



(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 169 360 B2**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 34 332.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/23899**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 97 3800.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/058373**

(86) PCT-Anmeldetag: **14.10.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **05.10.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.01.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **06.12.2006**

(97) Veröffentlichungstag
des geänderten Patents beim EPA: **12.06.2013**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.08.2013**

(51) Int Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 4/602 (2006.01)

C08F 4/631 (2006.01)

C08F 4/70 (2006.01)

C08F 4/52 (2006.01)

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:

**126909 P 30.03.1999 US
387599 31.08.1999 US**

(73) Patentinhaber:

Westlake Longview Corp., Houston, Tex., US

(74) Vertreter:

Lederer & Keller, 80538, München, DE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**FORD, Randal, Ray, Longview, TX 75605-1505,
US; DOOLEY, Kenneth, Alan, Longview, TX
75604-4323, US; VANDERBILT, Jeffrey, James,
Longview, TX 75604-3637, US; WHITFIELD,
Roxanna, Longview, TX 75604-2120, US;
WONDERS, Alan, George, Longview, TX 75604-
2856, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYOLEFINEN**

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer Verbindung, umfassend eine Etherbindung, um die elektrostatische Aufladung im Polymerisationsreaktor zu verringern, in einem Polymerisationsverfahren für die Herstellung von Polyolefinen unter Verwendung eines Katalysators, der für die Polymerisierung von Olefinen geeignet ist. Die Verwendung der Verbindung, umfassend die Etherbindung, als ein katalytisches Mittel liefert ferner Polyolefine, die für Formteil- und Folien-Anwendungen geeignet sind.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Polyolefine wie Polyethylen sind gut bekannt und sind in vielen Anwendungen nützlich. Insbesondere lineare Polyethylenpolymere besitzen Eigenschaften, die sie von anderen Polyethylenpolymeren, wie verzweigten Ethylenhomopolymeren, die üblicherweise als LDPE (Polyethylen niedriger Dichte) bezeichnet werden, unterscheiden. Bestimmte dieser Eigenschaften werden von Anderson et al., US-Patent Nr. 4 076 698, beschrieben.

[0003] Ein besonders nützliches Polymerisationsmedium für die Herstellung von Polyethylen- und Polypropilen-Polymeren ist ein Gasphasenverfahren. Beispiele von solchen sind in den US-Patenten Nr. 3 709 853; 4 003 712; 4 011 382; 4 302 566; 4 543 399; 4 882 400; 5 352 749 und 5 541 270 und im kanadischen Patent Nr. 991 789 und im belgischen Patent Nr. 839 380 gegeben.

[0004] Dabei sind verschiedene Katalysatoren für die Polymerisierung von Olefinen bekannt. Beispielhaft für solche Katalysatoren sind wie folgend:

1. Chromoxid-Katalysatoren, die Ethylen zu Polyethylenen hoher Dichte (HDPE) mit hohem Molekulargewicht und einer breiten Molekulargewichtsverteilung polymerisieren. Diese Katalysatoren basieren typischerweise auf Cr(6+) und sindträgergestützt.
2. Organochrom-Katalysatoren, wie Bis(triphenylsilyl)chromat, gestützt auf Silica und aktiviert mit Organo-aluminium-Verbindungen, und Bis(cyclopentadienyl)chrom, gestützt auf Silica.
3. Ziegler-Natta-Katalysatoren, die typischerweise aus einer Übergangsmetallkomponente und einem organometallischen Co-Katalysator, der typischerweise eine Organoaluminium-Verbindung ist, bestehen.
4. Ein Olefin-Polymerisationskatalysator, der Olefine polymerisiert, um Homopolymere und Interpolymere von Olefinen mit einer Molekulargewichtsverteilung (MWD) von 1 bis 2,5 zu erzeugen.
5. Metallocen-Katalysatoren, die typischerweise aus einem Übergangsmetall mit mindestens einem substituierten oder unsubstituierten Cyclopentadienyl oder einem Cyclopentadienylrest und einem organometallischen Co-Katalysator, der typischerweise ein Alkylaluminoxan, wie Methylaluminoxan, oder eine arylsubstituierte Borverbindung ist, bestehen.
6. Katalysatoren dieses Typs der Gruppe 13, beschrieben im US-Patent Nr. 5 777 120, wie kationische Aluminiumalkylamidinat-Komplexe mit einem organometallischen Co-Katalysator, der typischerweise ein Alkylaluminoxan, wie Methylaluminoxan, oder eine arylsubstituierte Borverbindung ist.
7. Katalysatoren des Typs, der im US-Patent Nr. 5 866 663 beschrieben ist, wie kationische Nickelalkyldimin-Komplexe mit einem organometallischen Co-Katalysator, der typischerweise ein Alkylaluminoxan, wie Methylaluminoxan, oder eine arylsubstituierte Borverbindung ist.
8. Katalysatoren des Typs, der in Organometallies, 1998, Band 17, Seiten 3149–3151 beschrieben ist, wie neutrale Nickelalkylsalicylaldiminato-Komplexe.
9. Katalysatoren des Typs, der im Journal of the American Chemical Society, 1998, Band 120, Seiten 7143–7144 beschrieben ist, wie kationische Eisenalkylpyridinbisimin-Komplexe mit einem organometallischen Co-Katalysator, der typischerweise ein Alkylaluminoxan, wie Methylaluminoxan, oder eine arylsubstituierte Borverbindung ist.
10. Katalysatoren des Typs, der im Journal of the American Chemical Society, 1996, Band 118, Seiten 10008–10009 beschrieben ist, wie kationische Titanalkyldiamid-Komplexe mit einem organometallischen Co-Katalysator, der typischerweise ein Alkylaluminoxan, wie Methylaluminoxan, oder eine arylsubstituierte Borverbindung ist.

[0005] Die oben genannten Katalysatoren sind, oder können gestützt sein auf einem inerten, porösen, partikulären Träger.

[0006] Ein allgemein angetroffenes Problem in Polymerisationsverfahren, insbesondere in Gasphasenpolymerisationsverfahren, ist die Bildung von Agglomeraten. Agglomerate können sich an verschiedenen Orten

bilden, wie in dem Polymerisationsreaktor und den Leitungen für die Rückgewinnung des gasförmigen Stroms. Als eine Folge der Agglomeratbildung kann es notwendig sein, den Reaktor herunterzufahren.

[0007] Wenn sich Agglomerate innerhalb des Polymerisationsreaktors bilden, können viele schädliche Wirkungen auftreten. Zum Beispiel können die Agglomerate die Entnahme des Polymers aus dem Polymerisationsreaktor durch Verstopfung des Polymerauslasssystems zum Erliegen bringen. Ferner kann, wenn die Agglomerate absinken und einen Teil des Fluidisierungsgitters bedecken, ein Verlust an Fluidisierungseffizienz auftreten. Dies kann die Bildung von größeren Agglomeraten nach sich ziehen, was zum Verlust des gesamten Wirbelbetts führen kann. In jedem Fall kann die Notwendigkeit zum Abschalten des Reaktors bestehen.

[0008] Es wurde herausgefunden, dass Agglomerate als eine Folge der Anwesenheit von sehr feinen Polymerpartikeln im Polymerisationsmedium gebildet werden können. Diese feinen Polymerpartikeln können als eine Folge der Einführung feiner Katalysatorpartikel oder des Zerbrechens des Katalysators innerhalb des Polymerisationsmediums anwesend sein.

[0009] Von diesen feinen Teilchen glaubt man, dass sie sich an den inneren Wänden des Polymerisationsreaktors und der angeschlossenen Gerätschaft für die Rückgewinnung des gasförmigen Ströme, wie zum Beispiel dem Wärmeaustauscher, abscheiden und elektrostatisch anhaften. Wenn die feinen Teilchen aktiv bleiben, und die Polymerisationsreaktion weiter geht, dann nehmen die Teilchen an Größe zu, was die Bildung von Agglomeraten zur Folge hat. Diese Agglomerate neigen dazu, wenn sie sich innerhalb des Polymerisationsreaktors bilden, in der Form von Tafeln zu sein.

[0010] Es sind mehrere Lösungen vorgeschlagen worden, um das Problem der Bildung von Agglomeraten in Gasphasenpolymerisationsverfahren zu lösen. Diese Lösungen schließen die Deaktivierung der feinen Polymerpartikel, die Steuerung der Katalysatoraktivität und die Reduzierung der elektrostatischen Ladung ein. Beispieldhaft für die Lösungen sind wie folgt.

[0011] Die europäische Patentanmeldung 0 359 444 A1 beschreibt die Einführung von kleinen Mengen eines Aktivitätsverzögerers in den Polymerisationsreaktor, um entweder die Polymerisationsrate oder den Gehalt an Übergangsmetall im hergestellten Polymer im Wesentlichen konstant zu halten. Das Verfahren soll ein Polymer ohne die Bildung von Agglomeraten erzeugen.

[0012] Das US-Patent Nr. 4 739 015 beschreibt die Verwendung von gasförmigen Sauerstoff enthaltenden Verbindungen oder flüssigen oder festen aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen, um die Haftung des Polymers an sich selbst oder an die innere Wand der Polymerisationsvorrichtung zu verhindern.

[0013] Im US-Patent Nr. 4 803 251 wird ein Verfahren zur Verringerung der Belagbildung unter Verwendung einer Gruppe von chemischen Additiven beschrieben, die sowohl positive als auch negative Ladungen im Reaktor erzeugen, und die in einer Menge von wenigen Teilen pro Million (ppm) pro Teil des Monomers zum Reaktor zugegeben werden, um die Bildung von unerwünschten positiven oder negativen Ladungen zu verhindern.

[0014] Andere Verfahren und andere Additive, die verwendet werden können, um die elektrostatische Aufladung im Wirbelbett-Reaktor zu neutralisieren, werden in den US-Patenten Nr. 4 792 592; 4 803 251; 4 855 370; 4 876 320; 5 162 463; 5 194 526, 5 200 477 und 5 625 012 gefunden.

[0015] Zusätzliche Verfahren zur Verringerung oder Eliminierung der elektrostatischen Aufladung schließen (1) die Installation von Erdungsvorrichtungen in einem Wirbelbett, (2) die Ionisierung von Gas oder Teilchen durch elektrische Entladung, um Ionen zu erzeugen, die die elektrostatische Ladung auf den Partikeln neutralisieren, und (3) die Verwendung von radioaktiven Quellen zur Erzeugung von Strahlung, die Ionen erzeugen kann, welche die elektrostatische Ladung auf den Teilchen neutralisieren, ein.

[0016] Es wäre daher wünschenswert, Additive, die die elektrostatische Aufladung in einem Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, insbesondere Polyethylen, verringern, zur Verfügung zu stellen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0017] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung mindestens eines Ethers, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Tetrahydrofuran, Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Dibutylether, Dioctylether, tert-Butylmethylether, Trimethylenoxid und Tetrahydropyran, zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung er-

zeugt bei der Polymerisierung eines Olefins und/oder eines Olefins und mindestens eines anderen oder mehrerer anderer Olefin(e), umfassend das Kontaktieren unter Polymerisationsbedingungen in einem Polymerisationsmedium des Olefins und/oder des Olefins und mindestens eines anderen oder mehrerer anderer Olefin (e) mit einem Olefin-Polymerisationskatalysator, umfassend das Einführen des Ethers in das Polymerisationsmedium in einer Menge, die ausreichend ist, die elektrostatische Aufladung in dem Polymerisationsmedium zu verringern.

[0018] Der Ether liegt in einer Menge vor, die ausreichend ist, um die elektrostatische Ladung in dem Polymerisationsmedium auf ein niedrigeres Niveau zu senken, als es in dem gleichen Polymerisationsverfahren in Abwesenheit des Ethers auftreten würde.

[0019] Wahlweise kann ein halogenierter Kohlenwasserstoff dem Polymerisationsmedium hinzugesetzt werden.

[0020] Der Ether, wie hierin definiert, und der optionale halogenierte Kohlenwasserstoff können dem Polymerisationsmedium auf beliebige Weise zugesetzt werden. Der Ether, wie hierin definiert, und der halogenierte Kohlenwasserstoff können dem Olefin-Polymerisationskatalysator gerade vor der Zugabe zum Polymerisationsmedium zugesetzt werden, oder getrennt vom Katalysator in einer beliebigen im Fachbereich bekannten Weise zum Polymerisationsmedium gegeben werden. Zum Beispiel kann der Ether, wie hierin definiert, wahlweise mit dem halogenierten Kohlenwasserstoff vor der Zugabe zum Polymerisationsmedium vorgemischt werden.

[0021] Wenn ein Gasphasen-Wirbelbettverfahren für die Polymerisation des Olefins verwendet wird, kann es vorteilhaft sein, den Ether, wie hierin definiert, vor den Wärmeableitungsvorrichtungen, z. B. dem Wärmeaus tauscher, zuzugeben, um die Geschwindigkeit der Verunreinigung der Wärmeableitungsvorrichtungen zusätzlich zur Verringerung der elektrostatischen Ladung im Polymerisationsreaktor zu verlangsamen.

[0022] Jede Nennungen hierin von Elementen von Gruppen des Periodensystems werden mit Bezug auf das Periodensystem der Elemente gemacht, wie es in "Chemical and Engineering News", 63(5), 27, 1985 veröffentlicht ist. In diesem Format sind die Gruppen mit 1 bis 18 nummeriert.

[0023] Ether geeignet zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung sind Tetrahydrofuran, Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Dibutylether, Diocylether, tert-Butylethylether, Trimethylenoxid und Tetrahydropyran.

[0024] Ein beliebiger halogenierter Kohlenwasserstoff kann im Verfahren unter Verwendung des mindestens einen Ethers gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Wenn gewünscht, kann mehr als ein halogenierter Kohlenwasserstoff verwendet werden. Typisch für solche halogenierten Kohlenwasserstoffe sind monohalogen- und polyhalogensubstituierte, gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt für die Verwendung im Verfahren unter Verwendung des mindestens einen Ethers gemäß der vorliegenden Erfindung sind Dichlormethan, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Chlorfluormethan, Chlordifluormethan, Dichlordifluormethan, Fluordichlormethan, Chlortrifluormethan, Fluortrichlormethan und 1,2-Dichlorethan. Am meisten bevorzugt ist Chloroform.

[0025] In der vorliegenden Erfindung kann ein beliebiger Katalysator für die Polymerisierung von Olefinen eingesetzt werden. Vorzugsweise beinhaltet der Olefin-Polymerisationskatalysator mindestens ein Metall, gewählt aus den Gruppen 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 und 13 des Periodensystems der Elemente, wie hierin definiert. Beispielhafte Metalle sind Titan, Zirkonium, Vanadium, Eisen, Chrom, Nickel und Aluminium. Der Olefin-Polymerisationskatalysator kann neutral oder kationisch sein.

[0026] Beispielhaft für solche Polymerisationskatalysatoren sind:

1. Eine beliebige Verbindung, die ein Element der Gruppe 6 enthält. Bevorzugt sind Chrom enthaltende Verbindungen. Beispielhaft sind Chromoxid-Katalysatoren, die Ethylen zu Polyethylenen hoher Dichte (HDPE) mit hohem Molekulargewicht und einer breiten Molekulargewichtsverteilung polymerisieren. Diese Katalysatoren basieren typischerweise auf Cr(6+) und sind gestützt auf einem Träger. Weiter beispielhaft sind Organochrom-Katalysatoren wie Bis(triphenylsilyl)chromat, gestützt auf Silica und aktiviert mit Organoaluminium-Verbindungen, und Bis(cyclopentadienyl)chrom, gestützt auf Silica.

2. Ziegler-Natta-Katalysatoren, die typischerweise aus einer Übergangsmetallkomponente und einem organometallischen Co-Katalysator bestehen, der typischerweise eine Organoaluminium-Verbindung ist.

3. Ein Olefin-Polymerisationskatalysator, der Olefine polymerisiert, um Interpolymere von Olefinen mit einer Molekulargewichtsverteilung (MWD) von 1 bis 2,5 zu erzeugen.
4. Metallocen-Katalysatoren, die aus einer Übergangsmetallkomponente mit mindestens einem Rest, gewählt von substituiertem oder unsubstituiertem Cyclopentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pyrrol, substituiertem oder unsubstituiertem Phosphol, substituiertem oder unsubstituiertem Arsol, substituiertem oder unsubstituiertem Boratabenzol und substituiertem oder unsubstituiertem Carboran, und einem organometallischen Co-Katalysator, der typischerweise ein Alkylaluminoxan, wie Methylaluminoxan, oder eine arylsubstituierte Borverbindung ist, bestehen.
5. Eine beliebige Verbindung, die ein Element der Gruppe 13 enthält. Bevorzugt sind Aluminium enthaltende Verbindungen. Beispielhaft sind Katalysatoren des Typs, der im US-Patent Nr. 5 777 120 beschrieben ist, wie kationische Aluminiumalkylamidinat-Komplexe mit einem organometallischen Co-Katalysator, der typischerweise ein Alkylaluminoxan, wie Methylaluminoxan, oder eine arylsubstituierte Bor enthaltende Verbindung ist.
6. Eine beliebige Verbindung, die ein Element der Gruppe 10 enthält. Bevorzugt sind Nickel enthaltende Verbindungen. Beispielhaft sind Katalysatoren des Typs, der im US-Patent Nr. 5 866 663 beschrieben ist, wie kationische Nickelalkyldiimin-Komplexe mit einem organometallischen Co-Katalysator, der typischerweise ein Alkylaluminoxan, wie Methylaluminoxan, oder eine arylsubstituierte Bor enthaltende Verbindung ist. Weiter beispielhaft sind Katalysatoren des Typs, der in Organometallics, 1998, Band 17, Seiten 3149–3151 beschrieben ist, wie neutrale Nickelalkylsalicylaldiminato-Komplexe.
7. Eine beliebige Verbindung, die ein Element der Gruppe 8 enthält. Bevorzugt sind Eisen enthaltende Verbindungen. Beispielhaft sind Katalysatoren des Typs, der im Journal of the American Chemical Society, 1998, Band 120, Seiten 7143–7144 beschrieben ist, wie kationische Eisenalkylpyridinbisimin-Komplexe mit einem organometallischen Co-Katalysator, der typischerweise ein Alkylaluminoxan, wie Methylaluminoxan, oder eine arylsubstituierte Bor enthaltende Verbindung ist.
8. Eine beliebige Verbindung, die ein Element der Gruppe 4 enthält. Bevorzugt sind Titan und Zirkonium enthaltende Verbindungen. Beispielhaft sind Katalysatoren des Typs, der im Journal of the American Chemical Society, 1996, Band 118, Seiten 10008–10009 beschrieben ist, wie kationische Titanalkyldiamid-Komplexe mit einem organometallischen Co-Katalysator, der typischerweise ein Alkylaluminoxan, wie Methylaluminoxan, oder eine arylsubstituierte Bor enthaltende Verbindung ist.

[0027] Die obigen Katalysatoren sind oder können auf einem inerten, porösen, partikulären Träger gestützt sein.

[0028] Die obigen Olefin-Polymerisationskatalysatoren können in dem Verfahren unter Verwendung des mindestens einen Ethers gemäß der vorliegenden Erfindung in beliebiger Weise eingeführt werden. Zum Beispiel kann die Katalysator-Komponente(n) direkt in das Polymerisationsmedium eingeführt werden in der Form einer Lösung, einer Aufschlämmung oder eines trockenen schüttfähigen Pulvers. Der Katalysator kann, wenn ein Co-Katalysator benötigt wird, vorgemischt werden, um einen aktivierte Katalysator vor der Zugabe zum Polymerisationsmedium zu bilden, oder die Komponenten können getrennt zum Polymerisationsmedium zugesetzt werden, oder die Komponenten können vorgemischt und dann mit einem oder mehreren Olefinen zur Bildung eines Präpolymers verbunden und dann in der Präpolymerform zum Polymerisationsmedium zugesetzt werden. Wenn die Katalysatorkomponenten vor der Einführung in den Reaktor vorgemischt werden, kann eine beliebige Elektronendonor-Verbindung zum Katalysator gegeben werden, um den Grad der Aktivität des Katalysators zu steuern. Darüber hinaus können, während die Polymerisationsreaktion in Gegenwart des Olefin-Polymerisationskatalysators, wie oben beschrieben, durchgeführt wird, zusätzliche organometallische Verbindung(en) zugegeben werden. Die zusätzlichen organometallischen Verbindungen können die gleichen oder verschieden sein von denen, die als Co-Katalysatoren eingesetzt werden.

[0029] Beliebige oder alle Komponenten der Olefin-Polymerisationskatalysatoren können auf einem Träger gestützt sein. Der Träger kann beliebiges partikuläres organisches oder anorganisches Material sein. Vorzugsweise sollte die Trägerteilchengröße nicht größer als 200 Mikrometer im Durchmesser sein. Die am meisten bevorzugte Teilchengröße des Trägermaterials kann durch ein Experiment einfach ermittelt werden. Vorzugsweise sollte der Träger eine durchschnittliche Teilchengröße von 5 bis 200 Mikrometer im Durchmesser haben, stärker bevorzugt 10 bis 150 Mikrometer und am meisten bevorzugt 20 bis 100 Mikrometer.

[0030] Beispiele für geeignete anorganische Träger schließen Metalloxide, Metallhydroxide, Metallhalogenide oder andere Metallsalze, wie Sulfate, Carbonate, Phosphate, Nitrate und Silicate, ein. Beispielhaft für anorganische Träger, die für die Anwendung hierin geeignet sind, sind Verbindungen von Metallen aus den Gruppen 1 und 2 des Periodensystems der Elemente, wie Salze von Natrium oder Kalium und Oxide oder Salze von Magnesium oder Kalzium, zum Beispiel die Chloride, Sulfate, Carbonate, Phosphate oder Silicate von

Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium und die Oxide oder Hydroxide von, zum Beispiel, Magnesium oder Calcium. Ebenfalls geeignet für eine Anwendung sind anorganische Oxide wie Silica, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Chromoxid, Boroxid, silanisiertes Silica, Silica-Hydrogele, Silica-Xerogele, Silica-Aerogele und gemischte Oxide, wie Talke, Silica/Chromoxid, Silica/Chromoxid/Titandioxid, Silica/Aluminiumoxid, Silica/Titandioxid, Silica/Magnesiumoxid, Silica/Magnesia/Titandioxid, Aluminiumphosphat-Gele, Silica-Co-Gele und dergleichen. Die anorganischen Oxide können kleine Mengen an Carbonaten, Nitraten, Sulfaten und Oxiden wie Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaSO_4 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Na_2O , K_2O und Li_2O enthalten. Träger, die mindestens eine Komponente, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus SiO_2 , Al_2O_3 oder Mischungen davon, als eine Hauptkomponente enthalten, sind bevorzugt.

[0031] Beispiele für geeignete organische Träger schließen Polymere wie zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen, Interpolymere von Ethylen und alpha-Olefinen, Polystyrol, und funktionalisiertes Polystyrol ein.

[0032] Die hierin verwendeten Ziegler-Natta-Katalysatoren sind in der Industrie gut bekannt. Die Ziegler-Natta-Katalysatoren in der einfachsten Form bestehen aus einer Komponente, die mindestens ein Übergangsmetall und einen Co-Katalysator, umfassend mindestens eine organometallische Verbindung, umfasst. Das Metall der Übergangsmetallkomponente ist ein Metall, gewählt aus den Gruppen 4, 5, 6, 7, 8, 9 und/oder 10 des Periodensystems der Elemente, wie es in "Chemical and Engineering News", 63(5), 27, 1985 veröffentlicht ist. In diesem Format sind die Gruppen mit 1–18 nummeriert. Beispielhaft für solche Übergangsmetalle sind Titan, Zirkonium, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und dergleichen und Mischungen davon. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Übergangsmetall gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Titan, Zirkonium, Vanadium und Chrom, und in einer noch stärker bevorzugten Ausführungsform ist das Übergangsmetall Titan. Der Ziegler-Natta-Katalysator kann wahlweise Magnesium und/oder Chlor enthalten. Solche Magnesium und Chlor enthaltenden Katalysatoren können auf beliebige Art und Weise nach Stand der Technik hergestellt werden.

[0033] Der in dem Verfahren unter Verwendung des mindestens einen Ethers gemäß der vorliegenden Erfindung verwendete Co-Katalysator kann eine beliebige organometallische Verbindung oder Mischungen davon sein, die die Übergangsmetallkomponente in einem Ziegler-Natta-Katalysator in der Polymerisation von Olefinen aktivieren kann. Insbesondere enthält die organometallische Co-Katalysator-Verbindung, die mit der Übergangsmetallkomponente zur Reaktion gebracht wird, ein Metall, gewählt aus den Gruppen 1, 2, 11, 12, 13 und/oder 14 des oben beschriebenen Periodensystems der Elemente. Beispielhaft für solche Metalle sind Lithium, Magnesium, Kupfer, Zink, Bor, Silizium und dergleichen oder Mischungen davon.

[0034] Typischerweise ist der Co-Katalysator eine Organoaluminiumverbindung, wie zum Beispiel Trimethylaluminium und Triethylaluminium.

[0035] Weiterhin kann zu den Ziegler-Natta-Katalysatoren ein beliebiger interner Elektronendonator zugesetzt werden. Die interne Elektronendonatorverbindung ist vorzugsweise gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethern, Thioethern, Estern, Thioestern, Aminen, Amiden, Ketonen, Nitrilen, Phosphinen, Silanen, Säureanhydriden, Säurehalogeniden, Säureamiden, Aldehyden und organischen Säurederivaten. Stärker bevorzugt als interne Elektronendonatoren sind Verbindungen, die von 1 bis 50 Kohlenstoffatomen und von 1 bis 30 Heteroatomen eines Elements, oder Mischungen davon enthalten, gewählt aus den Gruppen 14, 15, 16 und 17 des Periodensystems der Elemente.

[0036] Der Ziegler-Natta-Katalysator kann durch ein beliebiges Verfahren nach Stand der Technik hergestellt werden. Der Katalysator kann in der Form einer Lösung, einer Aufschlammung oder eines trockenen frei fließenden Pulvers sein. Die verwendete Menge an Ziegler-Natta-Katalysator ist die, die ausreichend ist, um die Herstellung der gewünschten Menge des Polyolefins zu ermöglichen.

[0037] Metallocen-Katalysatoren sind in der Industrie gut bekannt und bestehen typischerweise aus einer Übergangsmetallkomponente und einem Co-Katalysator. Die Übergangsmetallkomponente hat mindestens einen Rest, gewählt von substituiertem oder unsubstituiertem Cyclopentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pentadienyl, substituiertem oder unsubstituiertem Pyrrol, substituiertem oder unsubstituiertem Phosphol, substituiertem oder unsubstituiertem Arsyl, substituiertem oder unsubstituiertem Boratabenzol und substituiertem oder unsubstituiertem Carboran. Das Übergangsmetall ist gewählt aus den Gruppen 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente. Beispielhaft für solche Übergangsmetalle sind Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und dergleichen und Mischungen davon. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Übergangsmetall gewählt aus den Gruppen 4, 5 oder 6, wie zum Beispiel

Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium und Chrom, und in einer noch weiter bevorzugten Ausführungsform ist das Übergangsmetall Titan oder Zirkonium oder Mischungen davon.

[0038] Die Co-Katalysator-Komponente des Metallocen-Katalysators kann eine beliebige Verbindung oder Mischungen davon sein, die die Übergangsmetall-Komponente des Metallocen-Katalysators in der Olefinpolymerisation aktivieren kann. Typischerweise ist der Co-Katalysator ein Alkylalumininoxan, wie zum Beispiel Methylalumininoxan (MAO), und arylsubstituierte Borverbindungen, wie zum Beispiel Tris(perfluorphenyl)boran und die Salze von Tetrakis(perfluorphenyl)borat.

[0039] Es gibt viele Literaturhinweise, die Metallocen-Katalysatoren sehr ausführlich beschreiben. Zum Beispiel sind Metallocen-Katalysatoren in den US-Patenten Nr. 4 564 647; 4 752 597; 5 106 804; 5 132 380; 5 227 440; 5 296 565; 5 324 800; 5 331 071; 5 332 706; 5 350 723; 5 399 635; 5 466 766; 5 468 702; 5 474 962; 5 578 537 und 5 863 853 beschrieben.

[0040] Bei der Durchführung des Polymerisationsverfahrens unter Verwendung des mindestens einen Ethers gemäß der vorliegenden Erfindung wird (werden) der (die) Co-Katalysor(en), wenn verwendet, zum Polymerisationsmedium in einer beliebigen Menge zugesetzt, die ausreicht, um die Herstellung des gewünschten Polyolefins zu bewirken. Es ist bevorzugt, den Co-Katalysator(en) in einem molaren Verhältnis von Co-Katalysator(en) zu Metallkomponente(n) des Olefin-Polymerisationskatalysators einzusetzen, das von 0,5:1 bis 10000:1 reicht. In einer stärker bevorzugten Ausführungsform reicht das molare Verhältnis von Co-Katalysator(en) zu Metallkomponente(n) von 0,5:1 bis 1000:1.

[0041] Das Polymerisationsverfahren unter Verwendung des mindestens einen Ethers gemäß der vorliegenden Erfindung kann unter Verwendung eines beliebigen geeigneten Verfahrens, zum Beispiel Lösung, Aufschämmung und Gasphase durchgeführt werden. Ein besonders wünschenswertes Verfahren zur Herstellung von Polyolefinpolymeren unter Verwendung des mindestens einen Ethers gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein Gasphasenpolymerisationsverfahren, vorzugsweise unter Verwendung eines Wirbelbett-Reaktors. Dieser Typ von Reaktor und Vorrichtungen zum Betreiben des Reaktors sind gut bekannt und vollständig in den US-Patenten Nr. 3 709 853; 4 003 712; 4 011 382; 4 012 573; 4 302 566; 4 543 399; 4 543 399; 4 882 400; 5 352 749; 5 541 270; dem kanadischen Patent Nr. 991 798 und dem belgischen Patent Nr. 839 380 beschrieben. Diese Patente offenbaren Gasphasenpolymerisationsverfahren, wobei das Polymerisationsmedium entweder mechanisch bewegt oder durch den kontinuierlichen Fluss des gasförmigen Monomers und Verdünnungsmittels fluidisiert wird. Die gesamten Inhalte dieser Patente sind hierin durch Bezugnahme einbezogen.

[0042] Im Allgemeinen kann das Polymerisationsverfahren unter Verwendung des mindestens einen Ethers gemäß der vorliegenden Erfindung als ein kontinuierliches Gasphasenverfahren, wie ein Wirbelbettverfahren, durchgeführt werden. Ein Wirbelbettreaktor für die Anwendung im Verfahren unter Verwendung des mindestens einen Ethers gemäß der vorliegenden Erfindung beinhaltet typischerweise eine Reaktionszone und eine so genannte Geschwindigkeitsverringerungszone. Die Reaktionszone beinhaltet ein Bett aus wachsenden Polymerteilchen, gebildeten Polymerteilchen und einer geringfügigen Menge an Katalysatorpartikeln, die durch den kontinuierlichen Fluss des gasförmigen Monomers und Verdünnungsmittels zur Ableitung der Polymerisationswärme durch die Reaktionszone fluidisiert werden. Wahlweise können einige der rezirkulierten Gase abgekühlt und komprimiert werden, um Flüssigkeiten zu bilden, die die Wärmeableitungskapazität des zirkulierenden Gasstroms vergrößern, wenn er zur Reaktionszone wieder eingelassen wird. Eine geeignete Gasströmungsgeschwindigkeit kann leicht durch ein einfaches Experiment bestimmt werden. Die Ergänzung von gasförmigem Monomer zum zirkulierenden Gasstrom erfolgt mit einer Rate, die gleich der Rate ist, mit der partikuläres Polymerprodukt und damit zugehöriges Monomer aus dem Reaktor entnommen wird, und die Zusammensetzung des Gases, das durch den Reaktor strömt, wird geregelt, um einen im Wesentlichen stationären Zustand der gasförmigen Zusammensetzung in der Reaktionszone aufrecht zu erhalten. Das Gas, das die Reaktionszone verlässt, wird zur Geschwindigkeitsreduktionszone geführt, wo mitgerissene Partikel entfernt werden. Feinere mitgerissene Partikel und Staub können in einem Zyklon und/oder feinem Filter entfernt werden. Das Gas wird durch einen Wärmeaustauscher geführt, worin die Polymerisationswärme abgeführt wird, in einem Kompressor verdichtet und dann zur Reaktionszone zurückgeführt.

[0043] Ausführlicher, die Reaktortemperatur des Wirbelbett-Verfahrens hierin reicht von 30°C bis 150°C. Im Allgemeinen wird die Reaktortemperatur bei der höchsten Temperatur betrieben, die praktikabel ist, wenn man die Sintertemperatur des Polymerprodukts im Reaktor in Betracht zieht.

[0044] Das Verfahren unter Verwendung des mindestens einen Ethers gemäß der vorliegenden Erfindung ist geeignet für die Herstellung von Homopolymeren von Olefinen, insbesondere Ethylen, und/oder Copoly-

meren, Terpolymeren und dergleichen von Olefinen, insbesondere Ethylen und mindestens eines oder mehrerer anderer Olefin(e). Vorzugsweise sind die Olefine alpha-Olefine. Die Olefine können zum Beispiel von 2 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders bevorzugt für die Herstellung hierin durch das Verfahren unter Verwendung des mindestens einen Ethers gemäß der vorliegenden Erfindung sind Polyethylen. Solche Polyethylen sind vorzugsweise Homopolymere von Ethylen und Interpolymere von Ethylen und mindestens einem alpha-Olefin, wobei der Ethylengehalt mindestens 50 Gewichts-% der gesamten beteiligten Monomere ist. Beispielhafte Olefine, die hierin verwendet werden können, sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, t-Hepten, t-Octen, 4-Methylpent-1-en, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen und dergleichen. Ebenfalls hierin verwendbar sind Polyene wie 1,3-Hexadien, 1,4-Hexadien, Cyclopentadien, Dicyclopentadien, 4-Vinylcyclohex-1-en, 1,5-Cyclooctadien, 5-Vinyliden-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornen, und Olefine, die sich *in situ* im Polymerisationsmedium bilden. Wenn sich Olefine *in situ* im Polymerisationsmedium bilden, kann die Bildung von Polyolefinen stattfinden, die langkettige Verzweigungen enthalten.

[0045] Bei der Durchführung des Polymerisationsverfahrens unter Verwendung des mindestens einen Ethers gemäß der vorliegenden Erfindung wird der Ether, der eingesetzt wird, um die elektrostatische Aufladung im Polymerisationsmedium zu verringern, zum Polymerisationsmedium zugegeben. Der Ether kann wahlweise mit dem Co-Katalysator, wenn verwendet, vorgemischt werden. Der Ether wird in einer beliebigen Menge zugesetzt, die ausreichend ist, um die elektrostatische Aufladung im Polymerisationsmedium auf ein niedrigeres Niveau zu senken, als es in dem gleichen Polymerisationsverfahren in Abwesenheit des Ethers auftreten würde. Es ist bevorzugt, den Ether in einem molaren Verhältnis der Verbindung zur Metallkomponente des Olefin-Polymerisationskatalysators einzuführen, das von etwa 0,001:1 bis etwa 100:1 reicht. In einer stärker bevorzugten Ausführungsform reicht das molare Verhältnis des Ethers zur Metallkomponente von etwa 0,01:1 zu etwa 50:1.

[0046] Bei der Durchführung des Polymerisationsverfahrens unter Verwendung des mindestens einen Ethers gemäß der vorliegenden Erfindung kann der halogenierte Kohlenwasserstoff in einer beliebigen Menge zum Polymerisationsmedium zugesetzt werden, die ausreichend ist, die Herstellung des gewünschten Polyolefins zu bewirken. Es ist bevorzugt, den halogenierten Kohlenwasserstoff in einem molaren Verhältnis von halogeniertem Kohlenwasserstoff zur Metallkomponente des Olefin-Polymerisationskatalysators einzuführen, das von etwa 0,001:1 bis etwa 100:1 reicht. In einer stärker bevorzugten Ausführungsform reicht das molare Verhältnis von halogeniertem Kohlenwasserstoff zur Metallkomponente von etwa 0,001:1 zu etwa 10:1.

[0047] Das Molekulargewicht des Polyolefins, hergestellt durch die Verwendung des mindestens einen Ethers gemäß der vorliegenden Erfindung, kann in einer beliebigen bekannten Art und Weise, zum Beispiel durch die Verwendung von Wasserstoff, beeinflusst werden. Die Steuerung des Molekulargewichts von Polyethylen kann zum Beispiel durch eine Zunahme im Schmelzindex (I_2) des Polymers gezeigt werden, wenn das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Ethylen im Polymerisationsmedium erhöht wird.

[0048] Die Molekulargewichtsverteilung (MWD) oder Polydispersität ist eine gut bekannte Kenngröße von Polymeren. Die MWD wird allgemein beschrieben als das Verhältnis des Gewichtsmittels des Molekulargewichts (M_w) zum Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n). Das Verhältnis M_w/M_n kann direkt durch Gelpermeationschromatographie-Techniken bestimmt werden. Die MWD eines Polymers wird mit einem Waters Gelpermeationschromatograph der Serie 150C, ausgestattet mit Ultrastyrogel-Säulen und einem Brechungsindex-Detektor bestimmt. In diesem Ablauf wurde die Betriebstemperatur des Instruments auf 140°C eingestellt., das eluierende Lösungsmittel war o-Dichlorbenzol und die Kalibrationsstandards schlossen 10 Polystyrole von genau bekanntem Molekulargewicht, das von einem Molekulargewicht von 1000 bis zu einem Molekulargewicht von 1,3 Millionen reichte, und einem Polyethylenstandard, NBS 1475, ein.

[0049] Jedes gebräuchliche Additiv kann zu den Polyolefinen, die durch die Verwendung des mindestens einen Ethers gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten werden, zugesetzt werden. Beispiele der Additive schließen Nukleierungsmittel, Wärmostabilisatoren, Antioxidantien vom Phenol-Typ, Schwefel-Typ und Phosphor-Typ, Schmiermittel, antistatische Mittel, Dispergiermittel, Kupfer-Schadensinhibitoren, Neutralisierungsmittel, Schäummittel, Weichmacher, Anti-Schäummittel, Flammschutzmittel, Vernetzungsmittel, Fließverbesserer wie Peroxide, Ultraviolettschutz-Absorber, Licht-Stabilisatoren, Witterungs-Stabilisatoren, Schweißnahtfestigkeits-Verbesserer, Gleitmittel, Antiblockingmittel, Antibeschlagmittel, Farbstoffe, Pigmente, natürliche Öle, synthetische Öle, Wachse, Füllstoffe und Gummiinhaltsstoffe ein.

[0050] Die Polyolefine, insbesondere die Polyethylen, erhalten durch die Verwendung des mindestens einen Ethers gemäß der vorliegenden Erfindung können durch eine beliebige im Fachbereich bekannten Technik

zu Folien geformt werden. Zum Beispiel können Folien durch die gut bekannten Gießfolien-, Blasfolien- und Extrusionsbeschichtungs-Techniken hergestellt werden.

[0051] Weiterhin können die Polyolefine, insbesondere die Polyethylen, zu anderen Erzeugnissen, wie Formteilen, durch eine beliebige der gut bekannten Techniken geformt werden.

[0052] Die Erfindung wird unter Bezug auf die folgenden Beispiele einfacher verstanden werden. Es gibt natürlich viele andere Formen dieser Erfindung, die dem Fachmann ersichtlich werden, sobald die Veröffentlichung vollständig offenbart worden ist, und es wird entsprechend verstanden werden, dass diese Beispiele nur für den Zweck der Veranschaulichung gegeben werden und sind nicht dahin auszulegen, dass sie den Geltungsbereich dieser Erfindung in irgendeiner Weise einschränken. Alle US-Patente, auf die hierin verwiesen wird, sind in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme einbezogen.

Beispiele

[0053] In den folgenden Beispielen wurden die unten aufgelisteten Testvorgehensweisen für die Auswertung der analytischen Eigenschaften der Polyolefine hierin angewendet.

- a) Die Dichte wurde gemäß ASTM D-4883 von einer Platte bestimmt, hergestellt gemäß ASTM D1928;
- b) Der Schmelzindex (MI), I_2 , wurde gemäß ASTM D-1238, Bedingung E, bestimmt gemessen bei 190°C und angegeben als Dezigramm pro Minute;
- c) Restgehalt an Titan im Produkt. Der Titanrestgehalt im Produkt wurde mit Röntgen-Fluoreszenz-Spektroskopie (XRF) gemessen, unter Verwendung eines sequentiellen Philips Röntgen-Spektrometers Modell PW 1480. Die Proben des zu evaluierenden Polymers wurden zu einer kreisförmigen Platte formgepresst, ungefähr 43 mm im Durchmesser, um in den Probenhalter am Spektrometer zu passen, und 3 bis 5 mm an Dicke und mit einer glatten, ebenen Oberfläche. Die geformten Testmuster wurden dann in die XRF-Einheit gesetzt und die Röntgen-Fluoreszenz wurde gemessen, die vom Titan in der Testprobe entsteht. Der Restgehalt an Titan wurde dann bestimmt auf der Grundlage einer Kalibrationskurve, die durch Messungen von Polyethylen-Kalibrations-Probekörpern, enthaltend eine bekannte Menge an Titan, erhalten wurde. Der Titanrestgehalt wird als Teile pro Million (ppm) bezogen auf die Polymermatrix angegeben.

In den Beispielen eingesetzte Olefin-Polymerisationskatalysatoren

[0054] Der Ziegler-Natta-Katalysator, der in den Beispielen 1, 2 und 3 verwendet wurde, wurde gemäß Beispiel 1-a der Europäischen Patentanmeldung EP 0 703 246 A1 hergestellt. Der Katalysator wurde in der Präpolymerform verwendet und wurde hergestellt gemäß Beispiel 1-b der Europäischen Patentanmeldung EP 0 703 246 A1. Ein Präpolymer, das 34 Gramm Polyethylen pro Millimol Titan enthielt, wurde so erhalten. Dieser Katalysator wird hierin als Katalysator I bezeichnet.

[0055] Der Ziegler-Natta-Katalysator, der in den Beispielen 4 und 5 eingesetzt wurde, wurde von der Toho Titanium Company, Limited, unter dem Produktnamen THC-C bezogen. Der Katalysator war ein Katalysator auf Titanbasis, gestützt auf Magnesiumchlorid. Dieser Katalysator wird hierin als Katalysator II bezeichnet.

[0056] Der Ziegler-Natta-Katalysator, der in Beispiel 6 verwendet wurde, wurde von Grace Davison, Baltimore, Maryland unter dem Produktnamen XPO-5021 bezogen. Der Katalysator war ein Katalysator auf Titanbasis, gestützt auf Silica. Der Katalysator wird hierin als Katalysator III bezeichnet.

Polymerisationsverfahren

[0057] Das Polymerisationsverfahren, das in den Beispielen 1–6 hierin angewendet wurde, wurde durchgeführt in einem Wirbelbett-Reaktor für die Gasphasenpolymerisation, bestehend aus einem vertikalen Zylinder von einem Durchmesser von 0,74 Metern und einer Höhe von 7 Metern und überragt durch eine Geschwindigkeitsreduktionskammer. Der Reaktor ist in seinem unteren Teil mit einem Fluidisierungsgitter und mit einer externen Leitung für die Gasrückgewinnung ausgestattet, die den obersten Teil der Geschwindigkeitsreduktionskammer mit dem unteren Teil des Reaktors an einem Punkt unterhalb des Fluidisierungsgitters verbindet. Die Recyclingleitung ist mit einem Kompressor für zirkulierendes Gas und einer Wärmeübertragungsvorrichtung, wie einem Wärmeaustauscher, ausgestattet. Insbesondere die Leitungen für die Zufuhr von Ethylen, einem Olefin wie 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen, Wasserstoff und Stickstoff, welches die Hauptbestandteile des gasförmigen Reaktionsgemischs ausmachen, das durch das Wirbelbett geführt wird, leiten in die Recyclingleitung ein. Oberhalb des Fluidisierungsgitters enthält der Reaktor ein Wirbelbett, das aus einem Polyethylenpulver besteht, das aus Teilchen mit einem gewichtsmittleren Durchmesser von 0,5 mm bis 1,4 mm gebildet wird.

Das gasförmige Reaktionsgemisch, das Ethylen, Olefin-Comonomer, Wasserstoff, Stickstoff und geringere Mengen an anderen Komponenten enthält, tritt unter einem Druck, der von 280 psig (1,93 MPa) bis 300 psig (2,07 MPa) reicht, mit einer ansteigenden Fluidisierungsschnelligkeit, hierin als Fluidisierungsgeschwindigkeit bezeichnet, die von 1,6 ft/s (49 cm/s) bis 2,0 ft/s (61 cm/s) reicht, durch das Wirbelbett hindurch.

[0058] In den Beispielen 1–3 wurde der Ziegler-Natta-Katalysator, Katalysator I, wie oben beschrieben in einer Präpolymerform, intermittierend in den Reaktor eingebracht. Der Katalysator enthielt Magnesium, Chlor und Titan. Die Präpolymerform enthielt 34 g Polyethylen pro Millimol Titan und eine Menge an Tri-n-octylaluminium (TnOA), so dass das molare Verhältnis, Al/Ti, im Bereich von 0,9:1 bis 1,0:1 lag. In den Beispielen 4 und 5 wurde der Ziegler-Natta-Katalysator, Katalysator II, bezogen von der Toho Titanium Company, Limited, direkt in den Reaktor eingeführt, ohne zu einem Präpolymer geformt worden zu sein. In Beispiel 6 wurde der Ziegler-Natta-Katalysator, Katalysator III, vertrieben von Grace Davison, direkt in den Reaktor eingeführt, ohne zu einem Präpolymer geformt worden zu sein. Die Rate der Einführung des Präpolymers oder Katalysators in den Reaktor wurde für jeden festgelegten Satz von Bedingungen für das Erreichen der gewünschten Produktionsrate angepasst. Während der Polymerisation wurde der Co-Katalysator kontinuierlich in die Leitung für das Recycling des gasförmigen Reaktionsgemischs an einem Punkt, der zu den Wärmeübertragungsvorrichtungen nachgeschaltet gelegen ist, eingeführt. Die Einspeisungsgeschwindigkeit des Co-Katalysators wird ausgedrückt als ein molares Verhältnis von Trialkylaluminium zu Titan (Al/Ti), und ist definiert als das Verhältnis von der Co-Katalysator-Zuführrate (in Mol von Trialkylaluminium pro Stunde) zu der Katalysator- oder Präpolymer-Zuführrate (in Mol von Titan pro Stunde). Wahlweise wurde eine Lösung von Chloroform (CHCl_3) in n-Hexan, in einer Konzentration von 0,5 Gewichtsprozent, kontinuierlich in die Leitung für das Recycling des gasförmigen Reaktionsgemischs eingeführt. Die Zuführrate des halogenierten Kohlenwasserstoffs wird ausgedrückt als ein molares Verhältnis von CHCl_3 zu Titan (CHCl_3/Ti), und ist definiert als das Verhältnis der Zuführrate von CHCl_3 (in Mol von CHCl_3 pro Stunde) zu der Katalysator- oder Präpolymer-Zuführrate (in Mol von Titan pro Stunde).

[0059] Tetrahydrofuran (THF), wenn in den folgenden Beispielen eingesetzt, war der verwendete Ether zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung im Polymerisationsmedium. Eine Lösung von THF in n-Hexan, in einer Konzentration von 1 Gewichtsprozent, kann kontinuierlich in die Leitung für das Recycling des gasförmigen Reaktionsgemischs eingeführt werden. Die Zuführrate von THF wird ausgedrückt als ein molares Verhältnis von THF zu Titan (THF/Ti), und ist definiert als das Verhältnis der Zuführrate von THF (in Mol von THF pro Stunde) zu der Katalysator- oder Präpolymer-Zuführrate (in Mol von Titan pro Stunde).

[0060] Die elektrostatische Aufladung des Wirbelbetts wurde durch einen Correflow Modell 3400 elektrostatischen Monitor (ESM) gemessen, der von Auburn International, Inc. aus Danvers, Massachusetts, geliefert wurde. Die elektrostatische Sonde wurde in dem vertikalen zylindrischen Teil des Reaktors in einer Höhe installiert, dass sie innerhalb des Wirbelbetts der Polymerteilchen lag. Die elektrostatische Sonde misst den Stromfluss zwischen dem Polymerisationsmedium und der Erde. Eine Verringerung in der elektrostatischen Ladung wird definiert als eine Abnahme im absoluten Wert des gemessenen Stroms und/oder eine Abnahme in der Variabilität des gemessenen Stroms.

BEISPIEL 1 (VERGLEICHEND)

Herstellung eines Ethylen/1-Hexen-Interpolymers mit Katalysator I ohne
die Zugabe eines Ethers zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung

[0061] Die Verfahrensbedingungen und Harzeigenschaften sind in Tabelle 1 gegeben. Das molare Verhältnis von CHCl_3 zu Titan war 0,03. Das Verfahren wurde ohne die Zugabe eines Ethers zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung durchgeführt. 1-Hexen wurde als Comonomer eingesetzt. Unter diesen Bedingungen wurde ein Polyethylen, das frei von Agglomerat war, mit einer Rate von 210 lb/h (Pfund pro Stunde) (95,3 kg/h) aus dem Reaktor entnommen. Das Ethylen/1-Hexen-Interpolymer hatte eine Dichte von 0,918 g/cc (g/cm³), einen Schmelzindex $\text{MI}_{2,16}$, I_2 , von 0,9 dg/min und einen Resttitantannteil von 10,5 ppm.

[0062] Der Grad der elektrostatischen Aufladung im Wirbelbett wurde wie oben beschrieben gemessen.

BEISPIEL 2

Herstellung eines Ethylen/1-Hexen-Interpolymers mit Katalysator I mit
Zugabe eines Ethers zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung

[0063] Die Verfahrensbedingungen und Harzeigenschaften sind in Tabelle 1 gegeben. Das molare Verhältnis von Trimethylaluminium (TMA) zu Titan war 6:1. Das molare Verhältnis von CHCl_3 zu Titan war 0,04:1. Das Verfahren wurde mit der Zugabe von THF als den Ether zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung durchgeführt. Das molare Verhältnis von THF zu Titan war 3:1. 1-Hexen wurde als Comonomer eingesetzt. Unter diesen Bedingungen wurde ein Polyethylen, frei von Agglomerat, mit einer Rate von 221 lb/h (100 kg/h) aus dem Reaktor entnommen. Das Ethylen/1-Hexen-Interpolymer hatte eine Dichte von 0,917 g/cc (g/cm^3), einen Schmelzindex $\text{MI}_{2,16}$, I_2 , von 0,9 dg/min und einen Resttitananteil von 5,2 ppm.

[0064] Der Grad der elektrostatischen Aufladung im Wirbelbett wurde wie oben beschrieben gemessen. Es wurde gefunden, dass die Zugabe von THF den Grad der elektrostatischen Aufladung im Wirbelbett verringert, verglichen mit dem Grad, der in Beispiel 1 gemessen wurde.

BEISPIEL 3

Herstellung eines Ethylen/1-Hexen-Interpolymers mit Katalysator I mit
Zugabe eines Ethers zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung

[0065] Die Verfahrensbedingungen und Harzeigenschaften sind in Tabelle 1 gegeben. Das molare Verhältnis von Trimethylaluminium (TMA) zu Titan war 6:1. Das molare Verhältnis von CHCl_3 zu Titan war 0,05:1. Das Verfahren wurde mit der Zugabe von THF als den Ether zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung durchgeführt. Das molare Verhältnis von THF zu Titan war 7:1. 1-Hexen wurde als Comonomer eingesetzt. Unter diesen Bedingungen wurde ein Polyethylen, frei von Agglomerat, mit einer Rate von 205 lb/h (93 kg/h) aus dem Reaktor entnommen. Das Ethylen/1-Hexen-Interpolymer hatte eine Dichte von 0,918 g/cc (g/cm^3), einen Schmelzindex $\text{MI}_{2,16}$, I_2 , von 1,0 dg/min und einen Resttitananteil von 14,1 ppm.

[0066] Der Grad der elektrostatischen Aufladung im Wirbelbett wurde wie oben beschrieben gemessen. Es wurde gefunden, dass die Zugabe einer größeren Menge von THF, als in Beispiel 2 vorlag, den Grad der elektrostatischen Aufladung verringerte, verglichen mit dem Grad, der in Beispiel 2 gemessen wurde.

BEISPIEL 4 (VERGLEICHEND)

Herstellung eines Ethylen/1-Hexen-Interpolymers mit Katalysator" ohne die
Zugabe einer Verbindung zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung

[0067] Die Verfahrensbedingungen und Harzeigenschaften sind in Tabelle 1 gegeben. Das molare Verhältnis von Trimethylaluminium (TMA) zu Titan betrug 30:1. Das Verfahren wurde ohne die Zugabe eines Ethers zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung durchgeführt. 1-Hexen wurde als Comonomer eingesetzt. Unter diesen Bedingungen wurde ein Polyethylen, frei von Agglomerat, mit einer Rate von 229 lb/h (104 kg/h) aus dem Reaktor entnommen. Das Ethylen/1-Hexen-Interpolymer hatte eine Dichte von 0,918 g/cc (g/cm^3), einen Schmelzindex $\text{MI}_{2,16}$, I_2 , von 0,9 dg/min und einen Resttitananteil von 0,8 ppm.

[0068] Der Grad der elektrostatischen Aufladung im Wirbelbett wurde wie oben beschrieben gemessen.

BEISPIEL 5

Herstellung eines Ethylen/1-Hexen-Interpolymers mit Katalysator II mit
Zugabe eines Ethers zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung

[0069] Die Verfahrensbedingungen und Harzeigenschaften sind in Tabelle 1 gegeben. Das molare Verhältnis von Trimethylaluminium (TMA) zu Titan betrug 19:1. Das molare Verhältnis von CHCl_3 zu Titan betrug 0,06:1. Das Verfahren wurde mit der Zugabe von THF als den Ether zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung durchgeführt. Das molare Verhältnis von THF zu Titan betrug 2,5:1. 1-Hexen wurde als Comonomer eingesetzt. Unter diesen Bedingungen wurde ein Polyethylen, frei von Agglomerat, mit einer Rate von 201 lb/h (91,2 kg/h) aus dem Reaktor entnommen. Das Polyethylen hatte eine Dichte von 0,918 g/cc (g/cm^3), einen Schmelzindex $\text{MI}_{2,16}$, I_2 , von 0,8 dg/min und einen Resttitananteil von 1,1 ppm.

[0070] Der Grad der elektrostatischen Aufladung im Wirbelbett wurde wie oben beschrieben gemessen. Es wurde gefunden, dass die Zugabe von THF den Grad der elektrostatischen Aufladung im Wirbelbett verglichen mit dem Grad, der in Beispiel 4 gemessen wurde, verringert.

Tabelle 1: Reaktorbedingungen und Harzeigenschaften für die Beispiele 1 bis 5

	Beispiel				
	1	2	3	4	5
Reaktordruck, psig (MPa)	287 1,98	284 1,96	287 1,98	295 2,03	294 2,03
Reaktortemperatur (°C)	86	86	86	85	85
Fluidisierungsgeschwindigkeit, ft/ s (cm/s)	1,75 53,3	1,63	1,71	1,78	1,85 56,4
Fluidisierte Schüttdichte, lb/ft ³ (g/cm ³)	16,0 0,256	17,6	17,6	17,1	18,1 0,290
Reaktorbetthöhe, ft (m)	11 3,4	16	16	10	10 3,0
Ethylen (C ₂) (Mol-%)	39,4	29,3	29,0	27,7	25,2
H ₂ /C ₂ (molares Verhältnis)	0,163	0,129	0,162	0,210	0,283
1-Hexen/C ₂ (molares Verhältnis)	0,135	0,154	0,173	0,175	0,193
Katalysatornummer	I	I	I	II	II
Co-Katalysator	-	TMA	TMA	TMA	TMA
Al/Ti (molares Verhältnis)	0	6	6	30	19
Der Ether	-	THF	THF	-	THF
THF/Ti (molares Verhältnis)	0	3	7	0	2,5
CHCl ₃ /Ti (molares Verhältnis)	0,03	0,04	0,05	0	0,06
Herstellungsrate, lb/h (kg/h)	210 95,3	221	205	229	201 91,2
Raum-Zeit-Ausbeute (kg/h·m ³)	67,4	48,0	45,1	78,3	72,8
Rest-Titan (ppm)	10,5	5,2	14,1	0,8	1,1
Dichte, g/cc (g/cm ³)	0,918	0,917	0,918	0,918	0,918
Schmelzindex, I ₂ , (dg/min)	0,9	0,9	1,0	0,9	0,8

BEISPIEL 6

Herstellung eines Ethylen/1-Hexen-Interpolymers mit Katalysator III mit und ohne die Zugabe eines Ethers zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung

[0071] In diesem Beispiel wurde ein Vergleich mit und ohne der Zugabe von Tetrahydrofuran (THF) durchgeführt, um den Effekt auf die elektrostatische Aufladung im Polymerisationsmedium für ein Verfahren zur Polymerisierung von Olefinen darzustellen. Die Olefine waren Ethylen und 1-Hexen. Das molare Verhältnis von Triethylaluminium (TEAL) zu Titan betrug 31:1. Bei der Durchführung des Beispiels waren die Polymerisationsbedingungen wie folgt:

Reaktordruck	295 psig	(2,03 MPa)
Reaktortemperatur	83°C	
Fluidisierungsgeschwindigkeit	1,94 ft/s	(59,1 cm/s)

Fluidisierte Schüttdichte	15,7 lb/ft ³	(0,251 g/cm ³)
Reaktorbetthöhe	11 ft	(3,4 m)
Ethylen (C ₂) Mol-%	40,3	
H ₂ /C ₂ molares Verhältnis	0,510	
1-Hexen/C ₂ molares Verhältnis	0,103	
TEAL/Ti molares Verhältnis	31	

[0072] Mit der Zugabe von THF zu Titan in einem molaren Verhältnis von 10:1 betrug die Herstellungsrate 184 lb/h (83,5 kg/h), und die Raum-Zeit-Ausbeute betrug 58 kg/(h·m³). Das Polyethylen hatte eine Dichte von 0,918 g/cc (g/cm³), einen Schmelzindex MI_{2,16}, I₂, von 3,4 dg/min und einen Resttitananteil von 0,6 Teilen pro Million. Der Grad der elektrostatischen Aufladung im Wirbelbett wurde wie oben beschrieben gemessen.

[0073] Zum Zweck, den aus der Zugabe von THF als den Ether zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung im Polymerisationsmedium folgenden Effekt festzustellen, wurde die Zugabe von THF zum Polymerisationsmedium gestoppt. Ohne die Zugabe von THF zum Polymerisationsmedium wurde der Grad der elektrostatischen Aufladung im Wirbelbett wie oben beschrieben gemessen. Von den Messungen wurde beobachtet, dass der Grad der elektrostatischen Aufladung als eine Folge der Gegenwart von THF im Polymerisationsmedium verringert wurde.

BEISPIELE 7–11

Herstellung von Ethylen/1-Hexen-Interpolymeren mit Katalysator III mit Zugabe eines Ethers zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung

[0074] Es wird dem Verfahren von Beispiel 6 gefolgt, mit der Ausnahme, dass der eingesetzte Ether zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung wie folgt ist:

Beispiel 7	Diethylether
Beispiel 8	Dibutylether
Beispiel 9	Diisopropylether
Beispiel 10	tert-Butylmethylether
Beispiel 11	Dimethoxyethan

[0075] In jedem der obigen Beispiele 7–11 wird erwartet, dass der Grad der elektrostatischen Aufladung im Polymerisationsmedium als eine Folge des Einbringens des jeweiligen Ethers in das Polymerisationsmedium verringert ist.

BEISPIELE 12

Herstellung von HDPE mit Katalysator III mit Zugabe eines Ethers zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung

[0076] Es wird dem Verfahren von Beispiel 6 gefolgt, mit der Ausnahme, dass ein Homopolymer von Ethylen hergestellt wird. Es wird erwartet, dass der Grad der elektrostatischen Aufladung im Polymerisationsmedium als eine Folge des Einbringens des THF in das Polymerisationsmedium verringert ist.

BEISPIELE 13–17

Herstellung von Ethylen/Olefin-Interpolymeren mit Katalysator III mit Zugabe eines Ethers zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung

[0077] Es wird dem Verfahren von Beispiel 6 gefolgt, mit der Ausnahme, dass an der Stelle von 1-Hexen hier die folgenden Comonomere eingesetzt werden.

Beispiel 13	Propylen
Beispiel 14	1-Buten
Beispiel 15	1-Penten
Beispiel 16	4-Methylpent-1-en
Beispiel 17	1-Octen

[0078] In jedem der obigen Beispiele 13–17 wird erwartet, dass der Grad der elektrostatischen Aufladung im Polymerisationsmedium als eine Folge des Einbringens von THF in das Polymerisationsmedium verringert ist.

BEISPIELE 18–28

Herstellung von Ethylen/1-Hexen-Interpolymeren mit einem Metallocen-Katalysator
mit Zugabe eines Ethers zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung

[0079] Es wird dem Verfahren von Beispiel 6 gefolgt, mit der Ausnahme, dass an Stelle von Katalysator III da ein Metallocen-Katalysator, geträger auf Silica, wie folgt eingesetzt wird:

Beispiel 18	Bis(1-butyl-3-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid und Methylalumininoxan,
Beispiel 19	Bis(1-butyl-3-methylcyclopentadienyl)dimethylzirkonocen und Tris(perfluorphenyl)boran,
Beispiel 20	(tert-Butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silantitaniumdimethyl und Triphenylmethylium-tetrakis(perfluorphenyl)borat.

[0080] In jedem der obigen Beispiele 18–20 wird erwartet, dass der Grad der elektrostatischen Aufladung im Polymerisationsmedium als eine Folge des Einbringens von THF als den Ether zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung verringert ist.

[0081] Folien wurden aus den Polyolefinen erhalten durch die Verwendung des mindestens einen Ethers gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt.

[0082] Gegenstände, wie Formartikel, wurden ebenfalls von den Polyolefinen der vorliegenden Erfindung hergestellt.

Patentansprüche

1. Verwendung von mindestens einem Ether, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Tetrahydrofuran, Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Dibutylether, Dioctylether, tert-Butylmethylether, Trimethylenoxid und Tetrahydropyran zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung erzeugt bei der Polymerisation eines Olefins und/oder des Olefins und mindestens eines anderen oder mehrerer anderer Olefin(e) in einem Polymerisationsmedium in Anwesenheit eines Olefin-Polymerisationskatalysators, umfassend das Einbringen des Ethers in das Polymerisationsmedium, wobei der Ether in einer Menge vorliegt, die ausreichend ist, um die elektrostatische Aufladung in dem Polymerisationsmedium zu verringern.
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei der Olefin-Polymerisationskatalysator mindestens ein Metall, gewählt aus den Gruppen 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 und 13 des Periodensystems der Elemente, wie hierin definiert, und Mischungen davon umfasst.
3. Verwendung gemäß Anspruch 2, wobei das Metall aus der Gruppe, bestehend aus Titan, Zirkonium und Vanadium, gewählt ist.
4. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei der Olefin-Polymerisationskatalysatorträgergestützt ist.
5. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei der Olefin-Polymerisationskatalysator gewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Chromoxid-Katalysatoren, Organochrom-Katalysatoren, Ziegler-Natta-Katalysatoren, Metallocen-Katalysatoren, kationischen Aluminiumalkylaminat-Katalysatoren, kationischen Nickelalkyldiimin-Katalysatoren, neutralen Nickelalkylsalicylaldiminato-Katalysatoren, kationischen Eisenalkylpyridinbisimin-Katalysatoren und kationischen Titanalkyldiamid-Katalysatoren.

6. Verwendung gemäß Anspruch 5, wobei der Olefin-Polymerisationskatalysator gewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Chromoxid-Katalysatoren, Ziegler-Natta-Katalysatoren und Metallocen-Katalysatoren.
7. Verwendung gemäß Anspruch 1, weiterhin umfassend das Zugeben eines halogenierten Kohlenwasserstoffs zu dem Polymerisationsmedium.
8. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei der Ether in einem Molverhältnis von Ether zur Metallkomponente des Olefin-Polymerisationskatalysators im Bereich von etwa 0,01:1 bis etwa 100:1 zugegeben wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen